

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS ✓
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348780

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

D06M 15/53
D06M 15/285
D06M 15/423
// D06M101:06

(21)Application number : 2001-155588

(71)Applicant : KURABO IND LTD

(22)Date of filing : 24.05.2001

(72)Inventor : OSHIMA KUNIHIRO
OZAWA ICHIRO
KANETANI KAORU
SHOEN SUSUMU

(54) HYGROSCOPIC AND EXOTHERMIC CELLULOSE-BASED FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cellulose fiber having excellent hygroscopic and exothermic properties and excellent washing durability thereof.

SOLUTION: This hygroscopic and exothermic cellulose-based fiber is obtained by providing a cellulose fiber with an aqueous solution containing a polyalkylene glycol, an N-methylol-based resin processing agent, its reaction catalyst and a water-soluble polymer containing a hydroxy group and a sulfonic acid group in the molecule and heat-treating the cellulose fiber. The ratio of the components in the aqueous solution is 300-800 pts.wt. of the polyalkylene glycol, 50-300 pts.wt. of the N-methylol-based resin processing agent and 10-100 pts.wt. of the reaction catalyst based on 100 pts.wt. of the water-soluble polymer. The polyalkylene glycol is a polyethylene glycol having 1,000-20,000 number-average molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The moisture absorption febrility cellulosic fiber which gives the solution containing the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a polyalkylene glycol, N-MECHIRORU system resin treatment agent and its reaction catalyst, and a molecule to cellulose fiber, heat-treats this, and is obtained.

[Claim 2] The moisture absorption febrility cellulosic fiber of each component in solution according to claim 1 the 50 - 300 weight section and whose reaction catalyst the 300 - 800 weight section and N-MECHIRORU system resin treatment agent are the 10 - 100 weight sections to this water-soluble polymer 100 weight section comparatively for a polyalkylene glycol.

[Claim 3] The moisture absorption febrility cellulosic fiber according to claim 1 whose total amount of water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a polyalkylene glycol, N-MECHIRORU system resin treatment agent and its reaction catalyst in a moisture absorption febrility cellulosic fiber, and a molecule is 1 - 20 % of the weight to cellulose fiber.

[Claim 4] A moisture absorption febrility cellulosic fiber given in either of the claims 1, 2, or 3 whose polyalkylene glycols are polyethylene glycols of number average molecular weight 1,000-20,000.

[Claim 5] The moisture absorption febrility cellulosic fiber according to claim 1 to 4 which is the copolymer to which the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group contains at least the polymerization nature monomeric unit which has a hydroxyl group, and the polymerization nature monomeric unit which has a sulfonic group in a molecule.

[Claim 6] The moisture absorption febrility cellulosic fiber according to claim 1 to 5 whose N-MECHIRORU system resin treatment agent is a glyoxal system resin.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to cellulose fiber equipped with the moisture absorption heat generation characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fiber of moisture absorption febrility is developed and marketed as a material for the sportswear and tunicae of winter. When it sweated, and comes out to the outdoors or sweats outdoors, even if it is the situation of the moisture being cooled and sensing chilly, since the garments which absorbed sweat by wearing the garments using these fibrin material generate heat, they can keep the body warm and can hold a comfortable state.

[0003] JP,7-59762,B is mentioned about existence of the acrylic-acid system ***** water absorption febrility fiber whose hydrophilic group is carboxylic-acid soda, and existence of the ***** water absorption febrility fiber which mixed the powder of the drying agent which generates moisture absorption heat in various textile materials at the time of moisture absorption like silica gel or a molecular sieve and water absorption as the acrylic fiber which has the chemistry conversion object which comes to construct a bridge by high density strong in a hydrophilic group as ***** water absorption febrility fiber, and an example. However, about a moisture absorption febrility cellulosic fiber, it is unstated.

[0004] JP,2000-178881,A is a cellulose system textile. The water-soluble matter which has a hydroxyl group, an amino group, and/or a carboxyl group in N-MECHIRORU system resin treatment agent, its reaction catalyst, and a molecule is processed in water with the mixed-water solution which carried out the mixed dissolution. Furthermore, the method of processing the cellulose system textile characterized by heat-treating and a cellulose system textile N-MECHIRORU system resin treatment agent, its reaction catalyst, the water-soluble matter that has two or more hydroxyl groups in a molecule, and the water-soluble matter which has two or more amino groups and/or carboxyl groups in a molecule are processed in water with the mixed-water solution which carried out the mixed dissolution. Furthermore, it is indicating about the method of processing the cellulose system textile characterized by heat-treating. However, processing a cellulose using the polymer which has a sulfonic group is not indicated by this invention.

[0005] Moreover, JP,9-119072,A is indicating the hygroscopic fiber characterized by a textile carrying out [the component which becomes the polymer row made into a subject from a binder] owf grant of the vinyl sulfonic acid 1 to 20%. However, giving moisture absorption febrility to cellulose fiber using the water-soluble polymer which has a sulfonic group and a hydroxyl group simultaneously is not indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is that have the outstanding moisture absorption febrility and the wash endurance also offers high cellulose fiber. It is offering the cellulose fiber which has the hand of equivalent cellulose fiber with it being raw in addition to the especially excellent moisture absorption febrility and its wash endurance.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention gives the solution containing the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a polyalkylene glycol, N-MECHIRORU system resin treatment agent and its reaction catalyst, and a molecule to cellulose fiber, and relates to the moisture absorption febrility cellulosic fiber which heat-treats this and is obtained. In detail, as for this invention, a polyalkylene glycol is related [as opposed to / this water-soluble polymer 100 weight section / comparatively / the 50 - 300 weight

section and a reaction catalyst] with the above-mentioned moisture absorption febrility cellulosic fiber of each component in the above-mentioned solution which is the 10 - 100 weight section by the 300 - 800 weight section and N-MECHIRORU system resin treatment agent.

[0008] Moreover, the total amount of water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a polyalkylene glycol, N-MECHIRORU system resin treatment agent and its reaction catalyst in a moisture absorption febrility cellulosic fiber, and a molecule is related with the moisture absorption febrility cellulosic fiber which is 1 - 20 % of the weight to cellulose fiber. Especially, a polyalkylene glycol is related with the above-mentioned moisture absorption febrility cellulosic fiber which is the polyethylene glycol of number average molecular weight 1,000-20,000.

[0009]

[Embodiments of the Invention] For cellulose fiber, the moisture absorption febrility cellulosic fiber of this invention can give the solution (working liquid) containing the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group into a polyalkylene glycol, N-MECHIRORU system resin treatment agent and its reaction catalyst, and a molecule, and can obtain it by heat-treating this. By adding and heat-treating a catalyst, the polymerization of the N-MECHIRORU system resin treatment agent used by this invention is carried out, it forms a three-dimensions-resin on a cellulose system textile, and especially its glyoxal system resin is desirable. A glyoxal system resin can use various goods. For example, FSK of "Sumitex resin" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), NS-2, NS-11, the glyoxal system resin marketed with the tradename of NS-18, Similarly NS-3spe of "Sumitex resin" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), NS-16, the denaturation glyoxal system resin marketed with the tradename of NS-19, the special denaturation glyoxal system resin similarly marketed with Z-5 of "Sumitex resin" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) and the tradename of NS-200 can be illustrated. Moreover, a dimethylol ethylene urea, uronic dimethylol, dimethylol triazon, a dimethylol propylene urea, the dimethylol-4-methoxy -5, 5-dimethyl propylene urea, dimethylol dihydroxyethylene urea, a dimethylol alkyl KABA mate, methylation dimethylol dimethoxyethylene urea, 1, the 3-dimethyl -4, 5-dihydroxyethylene urea, etc. are mentioned as an N-MECHIRORU system resin treatment agent which can be used by this invention in addition to these.

[0010] The catalyst of the above-mentioned N-MECHIRORU system resin treatment agent is a catalyst for promoting the polymerization crosslinking reaction of these resin treatment agents, and a magnesium chloride, an ammonium chloride, a zinc chloride, hoe zinc fluoride, zinc nitrate, the second magnesium phosphate, a 2-amino-2-methyl-1-propanol hydrochloride, etc. can specifically be illustrated that what is necessary is just to choose a suitable thing according to the resin treatment agent to be used. What composite-ized in fact and was commercialized can be used, and what is marketed, for example with the tradename of ACX, EPX, MX and KX of "Sumitex Accelerator" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), X-60, X-80, X-110, and X-120 can be illustrated as such goods.

[0011] If the water-soluble polymer which is used by this invention and which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a molecule is a water soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in 1 molecule, it can be especially used without a limit. Such water-soluble polymer can be manufactured copolymerizing the monomer containing the polymerization nature monomer which has a hydroxyl group, and the polymerization nature monomer which has a sulfonic group, or by copolymerizing the polymerization nature monomer which has both a hydroxyl group and a sulfonic group with the polymerization nature monomer of independent or others.

[0012] As an example of the polymerization nature monomer which has a hydroxyl group, 2-hydroxymethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, hydroxyalkyl (meta) acrylate like hydroxy butyl (meta) acrylate, and allyl alcohol are mentioned, for example. Especially a desirable thing is 2-hydroxyethyl (meta) acrylate.

[0013] As an example of the polymerization nature monomer which has a sulfonic group, an acrylamide t-butyl sulfonic acid, a 2-allyloxy-2-hydroxy propane sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, a vinyl sulfonic acid, an isoprene sulfonic acid, a methacryloiloxy-ethyl sulfonic acid, an allyl-compound sulfonic acid, metalllyl sulfonic acids, these alkali-metal salts, etc. are mentioned, for example. Especially a desirable thing is acrylamide t-butyl sulfonic-acid sodium.

[0014] In copolymerizing these sulfonic acids with the polymerization nature monomer which has a hydroxyl group It has a front. at the time of copolymerization For example, an ammonia; trimethylamine, A monoethyl amine, a diethylamine, a triethylamine, tripropylamine, A triisopropyl amine, a monobutyl amine, a dibutyl amine, tributylamine, A cyclohexylamine, a dicyclohexylamine, a diethyl cyclohexylamine, A methoxy

isopropylamine, 2-amino-2-methyl propanol, 2-dimethylamino-2-methyl-1-propanol, a morpholine, Fatty amines, such as N-ethyl morpholine; An ethanolamine, a diethanolamine, Copolymerizing as solution is desirable by making it water-soluble by alkali, such as alkanolamines, such as a triethanolamine, a monomethyl ethanolamine, a dimethylethanolamine, and a dibutyl ethanolamine.

[0015] As an example of the polymerization nature monomer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in 1 molecule, a 2-allyloxy-2-hydroxy propane sulfonic acid can be mentioned.

[0016] In copolymerizing or homopolymerizing the above-mentioned monomer in solution, water-soluble polymerization initiators, such as - azobis (2-amidinopropane) 2 hydrochloride, ammonium-persulfate, potassium persulfate, hydrogen-peroxide, and 2 and 2', 4', 4'-azobis (4-cyano valerianic acid), are usually used. 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) 2 hydrochloride is desirable.

[0017] the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a molecule -- a hydroxyl group and a sulfonic group -- 1:1.5-6.0 (equivalent ratio) -- 1:1.5-3.0 (equivalent ratio) comes out comparatively preferably, and it contains In order to consider as the polymer of such a content ratio, it is desirable to teach the monomer which has a sulfonic group for the monomer which has a sulfonic group to the monomer 1 weight section which has a hydroxyl group to 3 - 10 weight section and the monomer 1 weight section which has a hydroxyl group preferably at a rate of 3 - 5 weight section, and to perform a polymerization. Moreover, in this water-soluble polymer, it reaches one to 5% of the weight, respectively, and ten to 20% of the weight, a hydroxyl group and a sulfonic group reach one to 3% of the weight preferably, respectively, and contain ten to 15% of the weight.

[0018] Since the work at the time of preparation operation will become difficult or the gum rise to a mangle will be expected at the time of production if viscosity is too high when this macromolecule is made into solution, as for the number average molecular weight of the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a molecule, it is desirable that it is 5,000-50,000. Especially desirable number average molecular weight is 10,000-30,000.

[0019] While being able to give moisture absorption febrility to cellulose fiber by adding a polyalkylene glycol into the solution (working liquid) given to cellulose fiber, the feature that the flexible feeling of original of cellulose fiber can be held enough can be demonstrated. Number average molecular weight is 1,000-20,000, and the polyalkylene glycol used by this invention is a polyalkylene glycol which a carbon number becomes considering the alkylene glycol of 2-4 as a base unit. As this example, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, etc. can be mentioned. Number average molecular weight is the polyethylene glycol of 1,000-20,000, especially 1,000-2,000 especially preferably.

[0020] As for the rate of each component in the solution (working liquid) given to cellulose fiber, it is desirable that the 300 - 800 weight section and N-MECHIRORU system resin treatment agent are [the 50 - 300 weight section and a reaction catalyst] the 10 - 100 weight sections to the water-soluble polymer 100 weight section for a polyalkylene glycol. For a polyalkylene glycol, the 500 - 700 weight section and N-MECHIRORU system resin treatment agent are [the 100 - 200 weight section and a reaction catalyst] 30 - 60 weight sections to the water-soluble polymer 100 weight section especially preferably. Moreover, as for the total amount of water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a polyalkylene glycol, N-MECHIRORU system resin treatment agent and its reaction catalyst in a moisture absorption febrility cellulosic fiber, and a molecule, it is desirable that it is 1 - 20 % of the weight to cellulose fiber. It is 5 - 15 % of the weight especially preferably.

[0021] For cellulose fiber, the moisture absorption febrility cellulosic fiber of this invention gives the solution which contains the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group by predetermined concentration into a polyalkylene glycol, N-MECHIRORU system resin treatment agent and its reaction catalyst, and a molecule, and subsequently, after it extracts that this solution constituent total amount for processing to cellulose fiber becomes with the specified quantity, it can manufacture it by heat-treating this. In order to give a working liquid to cellulose fiber, the other methods are sufficient as cellulose fiber being immersed in this working liquid, and spraying a working liquid on cellulose fiber etc. 30 seconds - about 5 minutes of heat-treatment are desirable at 100-200 degrees C, and 30 seconds - especially its 2 minutes are desirable at 150-170 degrees C. Moreover, after carrying out predrying at 100-140 degrees C before heat-treatment for 1 to 3 minutes, you may heat in the above-mentioned temperature and above-mentioned time.

[0022] As target cellulose fiber, all of natural cellulose fiber, such as cotton and hemp, the cellulose fiber which carried out causticity mercerization of these, the cellulose fiber which carried out liquid ammonia processing, the regenerated-cellulose fiber by the viscose process or the cupro ammonium process, etc. are contained by this invention. Moreover, weaving or the textile by which the volume on ** was carried out is also included including

the cotton, the union yarn, and the above-mentioned cellulose fiber containing each above-mentioned cellulose fiber.

[0023] Although it is thought that what the water-soluble polymer which N-MECHIRORU system resin treatment agent carries out the bridge formation polymerization of between a cellulose and polyalkylene glycols, or has a hydroxyl group and a sulfonic group in a molecule in this in the moisture absorption febrility cellulosic fiber of this invention combined exists dominantly In addition, the thing in which the direct N-MECHIRORU system resin treatment agent carried out polymerization addition at the cellulose, Or the thing which the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a molecule combined with this further, Or the thing in which N-MECHIRORU system resin treatment agent carried out polymerization addition independently of the cellulose at the water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group in a molecule, It is assumed that what water-soluble polymer added to the polyalkylene glycol at that in which N-MECHIRORU system resin treatment agent carried out polymerization addition is intermingled.

[0024] Hereafter, an example explains this invention in detail and concretely.

[Example] [manufacture of water-soluble polymer which has a hydroxyl group and a sulfonic group] -- until it prepares the solution which dissolved the acrylamide t-butyl sulfonic acid (product made from Wako Pure Chem Industry) 15% of the weight, and dissolved [the sodium hydroxide (Nakarai Tesuku make)] 3-% of the weight and 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) 2 hydrochloride (product made from Wako Pure Chem Industry) for 2-hydroxyethyl acrylate (Nakarai Tesuku make) by 0.5% of the weight of concentration 2.9% of the weight and inside ** becomes about 100 degrees C It heated and the polymerization was performed. For about 10 minutes and after holding at 100 degrees C, heating was stopped and the water-soluble polymer which carries out natural radiationnal cooling to a room temperature overnight, and has a hydroxyl group and a sulfonic group was obtained. When the obtained polymer was measured by GPC, number average molecular weight was 20,000, and when measured by FT-IR, the sodium salt of an acrylamide t-butyl sulfonic acid and 2-hydroxyethyl acrylate were mostly contained in the copolymer by the ratio as preparation.

[0025] Example 4 % of the weight (solid content) of water-soluble polymer compounded by the above polyethylene-glycol #1000 (Nakarai Tesuku make) 30% of the weight of 1 number average molecular weight 1,000 [about], "Sumitex resin NS-11" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) 6 % of the weight, and "Sumitex Accelerator X-80" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) 1.8 % of the weight. Broadcloth of 100 % of the weight of cotton cellulose fiber of a causticity mercerized cotton riser was immersed in the solution (working liquid) of a room temperature (20 degrees C) which dissolved for 10 seconds with the bath ratio 1:50. Cellulose fiber was taken out from the working liquid, and after squeezing out so that it may become 60% of contraction percentages, it dried for 100 seconds at 130 degrees C, and, subsequently heat-treated for 90 seconds at 155 degrees C. After "60% of contraction percentages" carried out immersion coating of the fiber to the medical fluid, when it extracts, they mean that the medical fluid has adhered 60% of the weight to fiber on fiber here. It rinsed further, this was dried and the moisture absorption febrility cellulosic fiber was obtained. The rate of resin addition of the obtained moisture absorption febrility cellulosic fiber product was 8.1%. The rate of resin addition is : given by the following formula (1) here. [Equation 1]

$$\text{樹脂付加率} = \frac{\text{加工後の生地重量(g)} - \text{加工前の生地重量(g)}}{\text{加工前の生地重量(g)}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

[0026] Example The moisture absorption febrility cellulosic fiber was obtained like the example 1 except having used the broadcloth of polyester/cotton (blended ratio : polyester / cotton = 65/35) instead of broadcloth of 100% of two cotton. The rate of resin addition of the obtained moisture absorption febrility cellulosic fiber product was 5.2%.

[0027] Example 100% knitting of cotton was used instead of broadcloth of 100% of three cotton, and the moisture absorption febrility cellulosic fiber was obtained like the example 1 except having made the contraction percentage 80%. The rate of resin addition of the obtained moisture absorption febrility cellulosic fiber product was 12.1%.

[0028] Example of comparison Cellulose textiles were obtained like the example 1 except having used the solution which dissolved only 4 % of the weight of water-soluble polymer compounded above as one working liquid. The rate of resin addition of the obtained cellulose textiles was 0%.

[0029] Example of comparison Cellulose textiles were obtained like the example 1 except having used the solution of a room temperature (20 degrees C) which dissolved only polyethylene-glycol #1000 (Nakarai Tesuku make) 30% of the weight of the number average molecular weight 1,000 [about], "Sumitex resin NS-

11" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) 6 % of the weight, and "Sumitex Accelerator X-80" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) 1.8 % of the weight as two working liquids. The rate of resin addition of the obtained cellulose textiles was 6.1%.

[0030] [Evaluation of moisture absorption febrility and its wash endurance] Moisture absorption febrility and its wash endurance were evaluated as follows about what performed the processing ground and this which were obtained in examples 1-3 and the examples 1 and 2 of comparison ten wash. The maximum temperature gradient of the temperature rise by moisture absorption generation of heat with the unsettled ground and the sample ground was indicated to Table 1 as an evaluation scale of moisture absorption febrility.

[0031] The [moisture absorption febrility examining method] The sample ground which carried out bone-dry processing and which was held to the room temperature was moved to the environment more than about 30 degrees C and 90%RH, and the temperature change of a sample was measured as comparison with the unsettled ground with time using "data stocker TRH-DM3" (Shinyei Kaisha make) over 10 minutes from immediately after.

[0032] The [wash method] Number-of-times (10 times) wash of fixed was performed on condition that the following, and the wash durability test of moisture absorption febrility was presented.

Wash conditions: It was based on the JIS L0217 103 method according to home wash.

[0033]

[Table 1]

		最大温度差 [℃]
実施例 1	加工上がり	0.8
	洗濯 10 回後	0.7
実施例 2	加工上がり	1.2
	洗濯 10 回後	1.0
実施例 3	加工上がり	1.6
	洗濯 10 回後	1.1
比較例 1	加工上がり	0
	洗濯 10 回後	0
比較例 2	加工上がり	0.5
	洗濯 10 回後	0.3

[0034]

[Effect of the Invention] The moisture absorption febrility cellulosic fiber of this invention has the outstanding moisture absorption febrility, and has the feature that the wash endurance is also high. In addition, unlike conventional of-the-same-kind cellulose fiber, the moisture absorption febrility cellulosic fiber of this invention has the hand of equivalent cellulose fiber with it being raw.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348780

(P2002-348780A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

D 0 6 M 15/53

D 0 6 M 15/53

4 L 0 3 3

15/285

15/286

15/423

15/423

// D 0 6 M 101:06

101:06

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-155588(P2001-155588)

(71) 出願人 000001086

倉敷紡績株式会社

岡山県倉敷市本町7番1号

(22) 出願日 平成13年5月24日 (2001.5.24)

(72) 発明者 大島 邦裕

大阪府寝屋川市下木田町14番5号 倉敷紡

績株式会社技術研究所内

(72) 発明者 小野 一郎

大阪府寝屋川市下木田町14番5号 倉敷紡

績株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100082144

弁理士 青山 茂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸湿発熱性セルロース系繊維

(57) 【要約】

【課題】 優れた吸湿発熱性を有し、その洗濯耐久性にも優れたセルロース繊維を提供する。

【解決手段】 セルロース繊維に、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーを含む水溶液を付与し、これを加熱処理して得られる吸湿発熱性セルロース系繊維。上記水溶液中の各成分の割合が、該水溶性ポリマー100重量部に対してポリアルキレングリコールが300～800重量部、N-メチロール系樹脂加工剤が50～300重量部、反応触媒が10～100重量部である上記吸湿発熱性セルロース系繊維。ポリアルキレングリコールが数平均分子量1,000～20,000のポリエチレングリコールである上記吸湿発熱性セルロース系繊維。

(2)

特開2002-348780

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロース繊維に、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーを含む水溶液を付与し、これを加熱処理して得られる吸湿発熱性セルロース系繊維。

【請求項2】 水溶液中の各成分の割合が、該水溶性ポリマー100重量部に対してポリアルキレングリコールが300～800重量部、N-メチロール系樹脂加工剤が50～300重量部、反応触媒が10～100重量部である請求項1に記載の吸湿発熱性セルロース系繊維。

【請求項3】 吸湿発熱性セルロース系繊維中の、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーの総量がセルロース繊維に対して1～20重量%である請求項1に記載の吸湿発熱性セルロース系繊維。

【請求項4】 ポリアルキレングリコールが数平均分子重1,000～20,000のポリエチレングリコールである請求項1、2または3のいずれかに記載の吸湿発熱性セルロース系繊維。

【請求項5】 分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーが、水酸基を有する重合性単量体単位とスルホン酸基を有する重合性単量体単位を少なくとも含む共重合体である請求項1～4のいずれかに記載の吸湿発熱性セルロース系繊維。

【請求項6】 N-メチロール系樹脂加工剤がグリオキサール系樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の吸湿発熱性セルロース系繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸湿発熱特性を備えたセルロース繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】 冬季の運動着や外衣用の素材として、吸湿発熱性の繊維が開発され、市販されている。汗をかいて屋外へ出たり、屋外で汗をかいた場合などにその湿気が冷されて肌寒さを感じる状況であっても、これらの繊維素材を用いた衣料を着用することにより、汗を吸収した衣料は発熱するため、体を保温し、快適な状態を保持することができる。

【0003】 特公7-59762号公報には吸放湿吸水発熱性繊維として、親水基を高密度で強架橋してなる化学変成体を有するアクリル系繊維、具体例として親水基がカルボン酸ソーダであるアクリル酸系吸放湿吸水発熱性繊維の存在、および各種繊維材料にシリカゲルやモレキュラーシーブのような吸湿時や吸水時に吸湿熱を発生する乾燥剤の粉末を混合した吸放湿吸水発熱性繊維の存在について言及している。しかし吸湿発熱性セルロース系繊維については記載がない。

2

【0004】 特開2000-178881号公報は、セルロース系布帛を、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒と分子中に水酸基とアミノ基および/またはカルボキシル基を有する水溶性物質を水に混合溶解した混合水溶液で処理し、更に加熱処理することを特徴とするセルロース系布帛の加工法、およびセルロース系布帛を、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒と分子中に2個以上の水酸基を有する水溶性物質と分子中に2個以上のアミノ基および/またはカルボキシル基を有する水溶性物質を水に混合溶解した混合水溶液で処理し、更に加熱処理することを特徴とするセルロース系布帛の加工法について開示している。しかしこの発明には、スルホン酸基を有するポリマーを用いてセルロースを処理することについて記載されていない。

【0005】 また、特開平9-119072号公報は、ビニルスルホン酸を主体とするポリマーならびにバインダーからなる成分が布帛に1～20%owf付与せしめられたことを特徴とする吸湿性繊維を開示している。しかしスルホン酸基と水酸基を同時に有する水溶性ポリマーを用いてセルロース繊維に吸湿発熱性を付与することについては記載されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた吸湿発熱性を有し、その洗濯耐久性も高いセルロース繊維を提供することである。特に、優れた吸湿発熱性とその洗濯耐久性に加え、未加工と同等のセルロース繊維の風合を有しているセルロース繊維を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、セルロース繊維に、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーを含む水溶液を付与し、これを加熱処理して得られる吸湿発熱性セルロース系繊維に関する。詳しくは、本発明は、上記水溶液中の各成分の割合が、該水溶性ポリマー100重量部に対してポリアルキレングリコールが300～800重量部、N-メチロール系樹脂加工剤が50～300重量部、反応触媒が10～100重量部である上記吸湿発熱性セルロース系繊維に関する。

【0008】 また、吸湿発熱性セルロース系繊維中の、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーの総量がセルロース繊維に対して1～20重量%である吸湿発熱性セルロース系繊維に関する。特に、ポリアルキレングリコールが数平均分子重1,000～20,000のポリエチレングリコールである上記吸湿発熱性セルロース系繊維に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の吸湿発熱性セルロース系

(3)

特開2002-348780

3

繊維は、セルロース繊維に、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーを含む水溶液（加工液）を付与し、これを加熱処理することによって得ることができる。本発明で用いるN-メチロール系樹脂加工剤とは、触媒を添加し、加熱処理することにより重合し、セルロース系布帛上に三次元的な樹脂を形成するものであり、特にグリオキサール系樹脂が好ましい。グリオキサール系樹脂は種々の商品を利用することができ、例えば「スミテックスレジン」（住友化学工業（株）製）のFSK、NS-2、NS-11、NS-18の商品名で市販されているグリオキサール系樹脂、同じく「スミテックスレジン」（住友化学工業（株）製）のNS-3spe、NS-16、NS-19の商品名で市販されている変性グリオキサール系樹脂、同じく「スミテックスレジン」（住友化学工業（株）製）の2-5、NS-200の商品名で市販されている特殊変性グリオキサール系樹脂等を例示することができる。またこれら以外に、本発明で使用できるN-メチロール系樹脂加工剤として、ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールウロン、ジメチロールトリアジン、ジメチロールプロピレン尿素、ジメチロール-4-メトキシ-5,5-ジメチルプロピレン尿素、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、ジメチロールアルキルカーバメート、メチル化ジメチロールジメトキシエチレン尿素、1,3-ジメチル-4,5-ジヒドロキシ-エチレン尿素等が挙げられる。

【0010】上記N-メチロール系樹脂加工剤の触媒とは、これらの樹脂加工剤の重合架橋反応を促進するための触媒であって、使用する樹脂加工剤に応じて適切なものを選択すればよく、具体的には塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、塩化亜鉛、ホウフッ化亜鉛、硝酸亜鉛、第二リン酸マグネシウム、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール塩酸塩等が例示できる。実際には複合化して商品化したものを利用することができ、このような商品としては、例えば「スミテックスアクセラレータ」（住友化学工業（株）製）のACX、EPX、MX、KX、X-60、X-80、X-110、X-120の商品名で市販されているもの等が例示できる。

【0011】本発明で用いる、分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーとは、水酸基とスルホン酸基とを1分子中に有する水溶性高分子であれば特に制限なく使用できる。このような水溶性ポリマーは、例えば、水酸基を有する重合性単量体とスルホン酸基を有する重合性単量体を含む単量体を共重合することによって、または水酸基とスルホン酸基の両方を有する重合性単量体を単独または他の重合性単量体と共重合することによって製造することができる。

【0012】水酸基を有する重合性単量体の例としては、例えば2-ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキ

4

シプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートのようなヒドロキシアリル（メタ）アクリレート、アリルアルコールが挙げられる。特に、好ましいものは2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである。

【0013】スルホン酸基を有する重合性単量体の例としては、例えばアクリルアミド1-ブチルスルホン酸、2-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、イソブレンスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸やこれらのアルカリ金属塩等が挙げられる。特に、好ましいものはアクリルアミド1-ブチルスルホン酸ナトリウムである。

【0014】これらのスルホン酸は、水酸基を有する重合性単量体と共重合するに当たって、前もってまたは共重合時に、例えばアンモニウム、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、メトキシイソプロピルアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン、N-エチルモルホリン等の脂肪族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノメチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類等のアルカリによって水溶性にすることにより水溶液として共重合することが好ましい。

【0015】水酸基とスルホン酸基とを1分子中に有する重合性単量体の例としては、2-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸を挙げることができる。

【0016】上記単量体を水溶液中で共重合または単独重合するにあたっては、通常、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、4,4'-アゾビス（4-シアノバレリアン酸）などの水溶性重合開始剤を使用する。2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩が好ましい。

【0017】分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーは、水酸基とスルホン酸基を1：1.5～6.0（当量比）、好ましくは1：1.5～3.0（当量比）の割合で含有する。このような含有比のポリマーとするために、水酸基を有する単量体1重畳部に対してスルホン酸基を有する単量体を3～10重畳部、好ましくは水酸基を有する単量体1重畳部に対してスルホン酸基を有する単量体を3～5重畳部の割合で仕込んで重合を行うのが好ましい。また、該水溶性ポリマー中には、水酸基およびスルホン酸基がそれぞれ1～5重畳%および10～20重畳%、好ましくはそれぞれ1～3重畳%お

(4)

特開2002-348780

5

6

よび10～15重量%含有される。

【0018】この高分子を水溶液とした場合にあまりに粘度が高いと調液操作時の作業が困難になったり、生産時にマングルへのガムアップが予想されるため、分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーの数平均分子量は5,000～50,000であることが好ましい。特に好ましい数平均分子量は10,000～30,000である。

【0019】セルロース繊維に付与する水溶液（加工液）中にポリアルキレングリコールを加えることにより、セルロース繊維に吸湿発熱性を付与することができる。セルロース繊維の本来の柔軟な風合いを十分保持することができるという特徴を發揮することができる。本発明で用いるポリアルキレングリコールとは、数平均分子量が1,000～20,000で、炭素数が2～4のアルキレングリコールを基本単位としてなるポリアルキレングリコールである。この例としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を挙げることができる。特に好ましくは、数平均分子量が1,000～20,000、特に1,000～2,000のポリエチレングリコールである。

【0020】セルロース繊維に付与する水溶液（加工液）中の各成分の割合は、水溶性ポリマー100重量部に対してポリアルキレングリコールが300～800重量部、N-メチロール系樹脂加工剤が50～300重量部、反応触媒が10～100重量部であることが好ましい。特に好ましくは、水溶性ポリマー100重量部に対してポリアルキレングリコールが500～700重量部、N-メチロール系樹脂加工剤が100～200重量部、反応触媒が30～60重量部である。また、吸湿発熱性セルロース系繊維中の、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーの総量はセルロース繊維に対して1～20重量%であることが好ましい。特に好ましくは5～15重量%である。

【0021】本発明の吸湿発熱性セルロース系繊維は、セルロース繊維に、ポリアルキレングリコール、N-メチロール系樹脂加工剤とその反応触媒および分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーを所定濃度で含有する水溶液を付与し、次いで、セルロース繊維に対するこの処理用水溶液構成成分総量が所定量となるように絞った後、これを加熱処理することによって製造することができる。加工液をセルロース繊維に付与するには、セルロース繊維を該加工液に浸漬してもよいし、加工液をセルロース繊維に吹き付ける等、その他の方法でもよい。加熱処理は、100～200℃で30秒～5分くらいが好ましく、150～170℃で30秒～2分が特に好ましい。また、加熱処理の前に、100～140

℃で1～3分予備乾燥したのち、上記した温度、時間で加熱してもよい。

【0022】本発明で対象とするセルロース繊維としては、綿や麻等の天然セルロース繊維、これらを苛性シルケット加工したセルロース繊維、液体アンモニア処理したセルロース繊維、ビスコース法や銅アンモニア法による再生セルロース繊維等がすべて含まれる。また上記各セルロース繊維を含むワタ、澱紡糸および上記セルロース繊維を含んで製造または製織された布帛をも含むものである。

【0023】本発明の吸湿発熱性セルロース系繊維においては、セルロースとポリアルキレングリコールの間をN-メチロール系樹脂加工剤が架橋重合し、またはこれに分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーが結合したものが支配的に存在すると考えられるが、これに加えてセルロースに直接N-メチロール系樹脂加工剤が重合付加したもの、またはこれに更に、分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーが結合したものの、あるいはセルロースとは独立に、分子中に水酸基とスルホン酸基を有する水溶性ポリマーにN-メチロール系樹脂加工剤が重合付加したもの、ポリアルキレングリコールにN-メチロール系樹脂加工剤が重合付加したものに水溶性ポリマーが付加したもの等が混在するものと想定される。

【0024】以下、実施例により本発明をより詳細に且つ具体的に説明する。

【実施例】〔水酸基とスルホン酸基とを有する水溶性ポリマーの調製〕アクリルアミド-β-チルスルホン酸（和光純薬工業（株）製）を15重量%、水酸化ナトリウム（ナカライテスク（株）製）を2.9重量%、2-ヒドロキシエチルアクリレート（ナカライテスク（株）製）を3重量%、および2,2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩（和光純薬工業（株）製）を0.5重量%の濃度で溶解した水溶液を調製し、内温が約100℃になるまで加熱し、重合を行った。約10分間、100℃で保持したのち、加熱を止め、室温まで一晩自然放冷して水酸基とスルホン酸基とを有する水溶性ポリマーを得た。得られたポリマーはGPCで測定したところ数平均分子量が20,000で、FT-IRによって測定したところアクリルアミド-β-チルスルホン酸のナトリウム塩と2-ヒドロキシエチルアクリレートとはほぼ仕込み通りの比率で共重合体中に含まれていた。

【0025】実施例 1

数平均分子量約1,000のポリエチレングリコール#1000（ナカライテスク（株）製）30重量%、上記で合成した水溶性ポリマー4重量%（固形分）、「スミテックスレジンNS-11」（住友化学工業（株）製）6重量%、「スミテックスアセラレータ-X-80」（住友化学工業（株）製）1.8重量%を溶解した室温（20℃）の水溶液（加工液）に、苛性シルケット上がりの木

(5)

特開2002-348780

7

8

総セルロース繊維100重量%のブロードを、浴比1:50で10秒間浸漬した。セルロース繊維を加工液から取り出し、絞り率60%になるように絞り取ったのち、130℃で100秒間乾燥し、次いで155℃で90秒間加熱処理した。ここで「絞り率60%」とは、繊維を薬液にどぶ漬けしたのち絞った場合に繊維上に薬液が繊維

* 繊維に対して60重量%付着していることを表す。これを更に水洗、乾燥して吸湿発熱性セルロース系繊維を得た。得られた吸湿発熱性セルロース系繊維製品の樹脂付加率は8.1%であった。ここで樹脂付加率は次式(1)によって与えられる:

【数1】

$$\text{樹脂付加率} = \frac{\text{加工後の生地重量(g)} - \text{加工前の生地重量(g)}}{\text{加工前の生地重量(g)}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

【0026】実施例 2

総100%のブロードの代わりにポリエステル/綿(混率:ポリエステル/綿=65/35)のブロードを用いた以外は実施例1と同様にして吸湿発熱性セルロース系繊維を得た。得られた吸湿発熱性セルロース系繊維製品の樹脂付加率は5.2%であった。

【0027】実施例 3

総100%のブロードの代わりに綿100%ニットを用い、絞り率を80%にした以外は実施例1と同様にして吸湿発熱性セルロース系繊維を得た。得られた吸湿発熱性セルロース系繊維製品の樹脂付加率は12.1%であった。

【0028】比較例 1

加工液として、上記で合成した水溶性ポリマー4重量%のみを溶解した水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてセルロース繊維製品を得た。得られたセルロース繊維製品の樹脂付加率は0%であった。

【0029】比較例 2

加工液として、数平均分子量約1,000のポリエチレングリコール#1000(ナカライテスク(株)製)30重量%、「スミテックスレジンNS-11」(住友化学工業(株)製)6重量%、「スミテックスアクセラレーターX-80」(住友化学工業(株)製)1.8重量%のみを溶解した室温(20℃)の水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてセルロース繊維製品を得た。得られたセルロース繊維製品の樹脂付加率は6.1%であった。

【0030】〔吸湿発熱性およびその洗濯耐久性の評価〕実施例1~3、および比較例1、2で得られた加工生地およびこれを洗濯10回行ったものについて、下記のようにして吸湿発熱性およびその洗濯耐久性を評価した。未処理生地と試料生地との吸湿発熱による温度上昇の最大温度差を吸湿発熱性の評価尺度として表1に記載※

10%した。

【0031】〔吸湿発熱性試験法〕絶乾処理室温に保持した試料生地を約30℃、90%RH以上の環境に移し、直後から10分間にわたって試料の温度変化を「データロッカーTRH-DM3」(神栄(株)製)を用いて経時的に未処理生地との比較として測定した。

【0032】〔洗濯方法〕下記の条件で一定回数(10回)洗濯を行い、吸湿発熱性の洗濯耐久性試験に供した。

洗濯条件: 家庭洗濯に準じたJIS L0217 103法によった。

【0033】

【表1】

		最大温度差 [℃]
実施例1	加工上がり	0.8
	洗濯10回後	0.7
実施例2	加工上がり	1.2
	洗濯10回後	1.0
実施例3	加工上がり	1.6
	洗濯10回後	1.1
比較例1	加工上がり	0
	洗濯10回後	0
比較例2	加工上がり	0.5
	洗濯10回後	0.3

【0034】

【発明の効果】本発明の吸湿発熱性セルロース系繊維は、優れた吸湿発熱性を有し、且つその洗濯耐久性も高いという特徴を有する。加えて、本発明の吸湿発熱性セルロース系繊維は、従来の同種セルロース繊維と異なり、未加工と同等のセルロース繊維の配合を有している。

フロントページの続き

(72)発明者 金谷 薫

大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目4番31
号 倉敷紡績株式会社大阪本社内

(72)発明者 勝園 道

大阪府大阪市中央区久太郎町2丁目4番31
号 倉敷紡績株式会社大阪本社内

Fターム(参考) 4L033 AA02 AB01 AB03 AB05 AB06
AC07 AC15 CA23 CA36 CA48